

Tartu Ülikool
Loodus- ja tehnoloogiateaduskond
Ökoloogia ja Maateaduste Instituut
Geograafia osakond

Bakalaureusetöö loodusgeograafias

**Raskmetallide (Cd, Cu, Pb, Hg, Zn) märgsadestumine ja
saastekoormus Eesti muldadele aastatel 2002-2011**

Mari-Liis Tilk

Juhendaja: PhD Arno Kanal
MSc Naima Kabral

Kaitsmisele lubatud:

Juhendaja:

Osakonna juhataja:

Tartu 2013

Sisukord

1. Sissejuhatus	3
2. Raskmetallide ülevaade ning liikuvus	5
2.1 Raskmetallide üldine ülevaade ja päritolu	5
2.2 Metallide liikuvus ning sõltuvus pH-st ja redoksrežiimist	7
2.3 Raskmetallide koguste regulatsioon	9
3. Materjal ja metoodika	10
3.1 Uuritava seireala andmestik	10
3.2 Andmetöötlus	12
3.3 Lähteandmete valideerimine	13
4. Tulemused ja arutelu	15
4.1 Elementide lähtesisaldus mullas	15
4.1.1 Lähiriikide raskmetalli sisaldused	16
4.2 Vaatlusperioodi sademetemustri iseloomustus	16
4.3 Raskmetallide märgdepositsioon ajavahemikul 2002-2011	17
4.3.1 Kaadmiumi sadestumine	17
4.3.2 Vase sadestumine	19
4.3.3 Plii sadestumine	21
4.3.4 Elavhõbeda sadestumine	22
4.3.5 Tsingi sadestumine	24
4.4 Muldade raskmetalli koormus ja võrdlus lähtesisaldustega	25
5. Kokkuvõte	29
Summary	31
6. Tänuavaldused	32
7. Kirjandus	33
Lisad 1-5	36
Lihtlitsents	41

1. Sissejuhatus

Muld oluline osa elukeskkonnast, mille jätkusuutlik alalhoid, majandamine ja taastootmine on pikaajaline, keerukas ning kulukas protsess. Inimtegevuse mõju pidev suurenemine ümbritsevale keskkonnale on muutnud üha olulisemaks raskmetallide sisalduse uurimise. Seda tõestavad ka arvukad erinevates riikides läbi viidud raskmetallide teemalised uurimused (Witter, 1996; Andersen *et al.*, 2002; Brūmelis *et al.*, 2002; Tack *et al.*, 2005; Maddison *et al.*, 2009).

Raskmetallid on füüsikalisest definitsioonist lähtudes metallid, mille tihedus on üle 5 g cm^{-3} (Nies, 1999). Tulenevalt käsitlemise haardest võib see ka avarduda, tuginedes erinevate autorite töödele, näiteks Duffus (2002) esitab neid ulatuslikumas tihedusskaalas – $3,5\text{-}7 \text{ g cm}^{-3}$. Füüsikaline definitsioon muutub aga ebaoluliseks aineringe seisukohalt, kui püütakse selgitada raskmetallide mõju elusorganismidele.

Raskmetallid esinevad litosfääris tasemel alla 0,1% ning nende mõju organismidele sõltub aine kontsentratsioonist. Kõrge kontsentratsioon põhjustab toksilisust (Sparks, 2002). Raskmetallide näol on tegu keskkonnale ohtlike ainetega, millel on omadus akumuleeruda biosfääri erinevates osades. Levinuimad metallid saastunud paikades on plii (Pb), kroom (Cr), arseen (As), tsink (Zn), kaadmium (Cd), vask (Cu), elavhõbe (Hg) ning nikkel (Ni), mis tuleneb nende ainete liikuvusest ning lahustuvusest (Mulligan *et al.*, 2001). Erinevalt orgaanilisest reostusest, mis oksüdeerub mikrobioloogilise tegevuse toimel, ei lagune raskmetallid mikrobioloogiliste ja keemiliste protsesside tagajärjel ning seetõttu püsib nende sisaldus mullas pika aja jooksul muutumatuna (Wuana & Okieimen, 2011).

Lõputöös analüüsitakse viie raskmetalli – kaadmiumi, vase, plii, elavhõbeda ning tsingi sisaldust Eestis erinevates mullaliikides ja ajavahemikus 2002-2011 keskkonnaseire andmete alusel sademete teel lisanduvat raskmetallide saastekoormust. Eesmärgiks on selgitada,

1. millistes piirkondades esineb suurem atmosfäärse raskmetallisaaste koormus;
2. kuidas sademete raskmetallikoormuse muster kattub muldade lähtesisaldusega;
3. hinnata mullapõhiselt raskmetallide liikuvust ja ohtlikkust;
4. määratleda riskiohtlikumad piirkonnad.

Antud valimist on kaadmium, plii ning elavhõbe üheselt keskkonnaohtlikud ja biotoksilised metallid, mis peaausjalikult on keskkonda jõudnud antropogeense tegevuse tagajärjel. Tsingi ja

vase korral on tegemist mikroelementidega, mis on väheses koguses vajalikud, suuremates kogustes aga samuti toksilised.

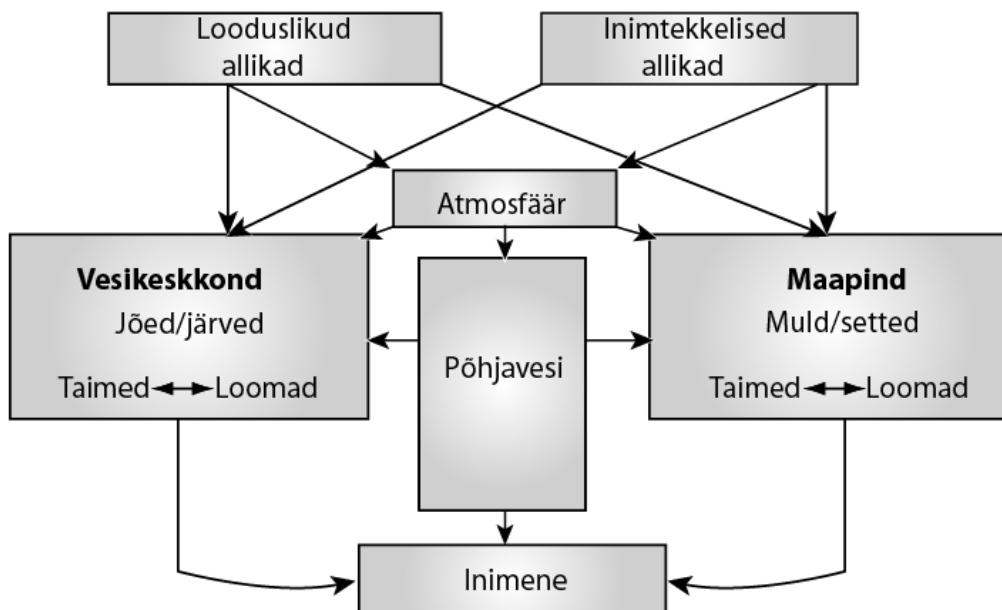
Töö eesmärkide saavutamiseks on koostatud viie raskmetalli iseloomustus. Fooni andmetena kasutatakse 1981.-1987. a geokeemilise kaardistamise käigus kogutud mullaproovide huumushorisontide metallisisaldusi (Petersell *et al.*, 1997). Lisaks üldtaustale analüüsitakse sademete teel mulda jõudnud metallide kogust ajavahemikus 2002-2011 ning hinnatakse selle võimalikku mõju erinevatele muldadele. Geograafilise leviku näitlikustamiseks koostatakse ka kaardid raskmetalli koguste jaotumisest Eestis.

Käesolev töö võimaldab hinnata Eesti raskmetalse saaste koormust eri piirkondades ning mõju erinevatele muldadele. Nendele teadmistele tuginedes on võimalik luua keskkonnakaitselisi strateegiaid muldade seisundi säilitamiseks või parandamiseks.

2. Raskmetallide ülevaade ning liikuvus

2.1 Raskmetallide üldine ülevaade ja päritolu

Raskmetalle võib jaotada kahte rühma. Raud (Fe), mangaan (Mn), tsink (Zn), vask (Cu), molübdeen (Mo) moodustavad mikrotoitainete rühma, mis on madalates kogustes taimedele eluliselt vajalikud. Toksiliste elementide rühma kuuluvad elavhõbe (Hg), plii (Pb), kaadmium (Cd), vask (Cu), nikkel (Ni) ja koobalt (Co). Elavhõbe, plii ja kaadmium on ohtlikud loomadele, vask, nikkel ja koobalt on aga toksilisemad taimedele ehk on fütotoksilised (McBride, 1994). Raskmetallid on elustiku poolt omastatavad vaid siis, kui metallid esinevad oma lahustuvas vormis (Cizmrcioglu & Muezzinoglu, 2008). Metallide omaduseks on adsorbeeruda mullaosakeste pinnale, kuid sageli jõuavad osakesed ka mullavette (joonis 1), kus need lahustununa liiguvad taimedesse või leostuvad sügavamatesse mullakihtidesse ning põhjavette (Alumaa *et al.*, 2002).



Joonis 1. Põhimõtteline voogude skeem metallide ringluse võimalikest radadest keskkonnas Tijaini (2008) alusel

Raskmetallid jõuavad mulda aluskivimi murenemise teel või inimtegevuse mõjul. Reostusest saab rääkida juhul, kui raskmetallide kontsentratsioon pinnases ületab loodusliku fooni sel määral, et see on riskiallikaks elusorganismidele (Nei & Koorits, 2005). Inimtekkelisteks reostuseallikateks on väetised, pestitsiidid, kompost, reoveemuda, reovesi, prügilad, metallitööstus ning liiklus (Wuana & Okieimen, 2011). Kohalike reostusallikate hulka kuuluvad näiteks tööstus, prügilad, põllumajanduses kasutatavad kemikaalid. Hajusad allikad

on liiklusest pärinevad ühendid. Oma osa on ka keskkonnakatastroofidel. Üheks selliseks näiteks on tsingikaevanduse õnnetus Sellivas Hispaanias, kus settetiigi tõrge põhjustas 1998. aastal suuri sotsiaal-majanduslikke ning ökoloogilisi tagajärgi (Certini & Scalenghe, 2006). 2010. aastal juhtus sarnane katastroof Lääne-Ungaris Ajka lähisel, kus alumiiniumitootmise jääkprodukte sisaldav reservuaar purunes ning keskkonda jõudis mürgine jäätmemuda (Eesti Päevaleht...2010).

Ühendite levik toimub peamiselt õhu kaudu märg- ja kuivdepositsiooni teel. Cizmrcioglu ja Muezzinoglu (2008) uurimuse tulemustest selgus, et metallisaaste mõju elusorganismidele on märgdepositsioonil märksa toksilisem kui see on kuivsadenedemisel. Osakeste mõõtmed on sageli väikesed ning nad levivad suurte vahemaade taha.

Enamik raskmetalle on peaaegu lahustumatud neutraalsetes ning kergelt happelistes tingimustes. Raskmetalle seotakse mulla orgaanilise ainega tugevate keemiliste sidemete tõttu. Sellest tulenevalt seostatakse reostusest pärit raskmetalle huumusrikaste ülemiste mullahorisontidega, kus raskmetallisaaste akumulatsioon ning võib seal säilida väga pikka aega. Tegu on ka kõige enam juuri sisaldava mullaosaga, mis tekitab probleeme taimede toitumises kui ka raskmetallide omastamises. Eelkõige tuleb see kõne alla happelistes muldades, kus raskmetallid on liikuvad, mistõttu esineb suuremal määral taimede ja mikroorganismide poolt omastamist ning ka mullast välja leostumist. Sellistes tingimustes on suurem tõenäosus metallisaaste jõudmisel toiduahelatesse, olles seeläbi riskiks elusorganismide, sealhulgas inimese tervisele. (Certini & Scalenghe, 2006) Muldadest on ohustatumad savi- ja huumusevaesed õhukesed mullad, millel on väike neelamismahutavus ning mis omavad happeliste reaktsiooni (liivmullad).

Esimesed elusorganismid, keda mulla metallireostus mõjutab, on mikroorganismid. See tuleneb nende vastuvõtlikkusest ning tundlikkusest, mis avaldub biomassi, aktiivsuse ning koosluste struktuuri muutustes metallikontsentratsiooni kasvu korral. Seetõttu on mikroorganisme võimalik kasutada indikaatoritena mulla reostuse või keskkonnaseisundi hindamisel (He *et al.*, 2005).

Eesti muldadest on suur osa liigniisked ning turvastunud. Turbas on mitmeid raskmetalle siduvaid mehhanisme, ehkki nende toimimine ei ole veel lõplikult selge. H. ja M. Orru toovad oma töös (2006) välja viis võimalikku mehhanismi: 1) mehhaaniline osakeste akumulatsioon, mis on suuremad kui poori diameeter; 2) bioloogiline sidumine taimede ja mikroorganismide poolt nende elutegevuse käigus; 3) füüsikaline-keemilineioonivahetus; 4) füüsikaline ja

keemiline adsorptsioon ning kompleksühendite moodustamine; 5) keemiline üleminek kergesti lagundatavatelt ühenditelt raskemini lagundatavatele ühenditele, viimased ka kuhjuvad turbas.

Leostumise või saagikoristuse teel võtab metallide eemaldumine mullast sadu kuni tuhandeid aastaid (Witter, 1996), seega tuleb suhtuda saasteainete lisandumisse keskkonda jätkuva ettevaatlikkusega.

2.2 Metallide liikuvus ning sõltuvus pH-st ja redoksrežiimist

Kaadmium muutub liikuvaks murenemisprotsesside käigus õhustatud oludes, mille käigus vabaneb liikuv ja lahustuv Cd^{2+} ioon. Katioon on hästi lahustuv happelistes oksüdeerivates lahustes ning hästi õhustatud happelistes muldades hinnatakse kaadmiumi mobiilsust keskmiseks kuni kõrgeks. Kaadmium adsorbeerub võrdlemisi nõrgalt orgaanilisele ainele, silikaatsele savile ja oksiididele happelistes oludes. Kui pH on kõrgem 7-st, on kaadmiumi mobiilsus ja bioloogiline omastatavus madalad. Muldade lupjamine on efektiivne viis piirata taimede kaadmiumi omastamist. Liigniisketes muldades on pärsitud kaadmiumi liikuvus. (McBride, 1994)

Vask esineb pea eranditult mullas Cu^{2+} -na, redutseerivates oludes on võimalik ka taandumine Cu^+ ja Cu^0 -ks. Vasel on soodumus moodustada väävliga mittelahustuvaid mineraale Cu_2S ja CuS . Redutseerunud muldades on vase liikuvus väga madal. Enamik mullakolloide adsorbeerib vase katiooni tugevalt, sidumine kasvab pH suurenedes.

Vasel on affiinsus mullakolloidide suhtes. Orgaanilistes kompleksühendites on Cu^{2+} väga tugevalt seotud. Kompleksühendid mullas on stabiilsed, piirates seeläbi Cu kättesaamist taimede poolt. Seetõttu on põlluharimisel võimalik viia orgaanikarikastes muldadesse suuri koguseid vaske nii, et saak jääb sealjuures kasutuskõlblikuks ja reostusest puutumata.

Vaske loetakse neutraalses mullas väheliikuvaks raskmetalliks, aluselisemas keskkonnas moodustab vask enam lahustuvaid ühendeid ning muutub mobiilseks. Vase defitsiit esineb turvasmuldades, happelistes leedemuldades, korese- ja lubjarikastes muldades (McBride, 1994).

Plii saamisel on tooraineks galeniit (PbS), sest plii omaduseks on sidemete moodustamine väävliga. Oksüdeerivates oludes, kui pH-d tõsta, muutub muutub Pb^{2+} ioon vähem lahustuvaks. Üleüldiselt on plii sidumine orgaanilise ainega kompleksühenditesse, sorptsioon

oksiididele ja savidele suurem aluselisemas keskkonnas. Pliil on võrdlemisi tugev tõmme ka mangaanioksiididega, mis oksüdeerib plii lahustumatusse Pb^{4+} vormi. Plii on kõige vähem liikuv raskmetall mullas, seda eriti redutseerivates ja mittehappelistes tingimustes (McBride, 1994).

Mulla keskkonnas esineb elavhõbe Hg^{2+} katioonina, redutseerunud vorm on vähese stabiilsusega. Metalliline Hg^0 vorm on kergesti tekkiv mulla bioloogiliste ja keemiliste reaktsioonide käigus. Anaeroobsetes oludes muutub elavhõbe orgaaniliseks metüülelavhõbedaks, mis on elusorganismidele ohtlik. Teisalt tekib aga mittelahustuv HgS . Elavhõbeda keerukast keemiast tulenevalt on raske teha üldistusi elemendi liikuvuse kohta. Adsorptsioon savidele ja oksiididele on suurem kõrgema pH juures. Redutseerivates tingimustes on Hg tugevalt seotud sulfiididega, kuid siiski on oht lenduvate vormide tekkeks. Elavhõbeda akumulatsioon on korrelatsioonis orgaanilise aine sisaldusega. Suurimad looduslikud sisaldused on tuvastatud turvastunud ja üleujutatavates muldades (McBride, 1994).

Zn esineb mullas Zn^{2+} ioonina. Happelistes, õhustatud muldades on Zn keskmise liikuvusega. Kõrgema pH juures väheneb tsingi lahustuvus märgatavalt. Neutraalsetes muldades on seega Zn mobiilsus väga madal. Redutseerivates tingimustes, näiteks üleujutatud muldades, võib tsingi kättesaadavus mõnevõrra paraneda, kuid on siiski piiratud ZnS -i mittelahustuvusest. Happelistes ja õhustatud tingimustes on tsink üks paremini lahustuv ja liikuv raskmetall. Madala pH juures ei moodusta Zn püsivaid sidemeid orgaanilise ainega. Happelistes leetunud muldades on sageli Zn -i vähesus tingituna selle väljauhtumisest. Ka lubjarikastes muldades on tavaliselt tsinki madalates kogustes, selle põhjuseks on madal lahustuvus antud tingimustes. Tsingi potentsiaalne ohtlikkus taimedele on suurim happelistes muldades, kus pole toimunud pikaajalist leetumisprotsessi (McBride, 1994).

Üldreeglina võib nentida, et kõik metallid on paremini lahustuvad ning omastatavad madala pH juures, mistõttu on toksilisuse probleemid kõige tõenäolisemad happelises keskkonnas (Mirsal, 2008). Sorptsioonil ja seda põhjustavatel neelamispindadel on suur mõju sellele, kui sügavale mullaprofiilis saab metall liikuda ja mil määral omastatakse seda taimejuurde poolt (Alumaa *et al.*, 2002).

2.3 Raskmetallide koguste regulatsioon

Saasteainete hulga piiramiseks on rakendatud erinevaid meetmeid, peamiselt on kasutusel piirnormid. Piirnorme väljendatakse antud aine piirarvu ning sihtarvuga (Riigi Teataja...2004). Piirarv on selline ohtliku aine sisaldus pinnases, millest suurema väärtuse korral on pinnas reostunud ning inimese tervisele ja keskkonnale ohtlik. Sihtarv on pinnase ohtliku aine sisaldus, millega võrdse või väiksema väärtuse korral on pinnase seisund hea ehk inimesele ja keskkonnale ohutu.

Keskkonnaseisundi pidevaks jälgimiseks teostatakse keskkonnaseiret. Eestis viiakse läbi sademete keemia seiret, mille käigus vaadeldakse metallisisaldusi sademetes. Raskmetallide bioindikatsioonilise hindamisega tegeldakse Eestis alates 1994. aastast riikliku keskkonnaseire raames. Raskmetallide bioindikatsioonilise hindamise ehk brüomonitoringu käigus jälgitakse kahe samblaliigi – hariliku karusambla ja hariliku laaniku raskmetalli sisaldust erinevates proovivõtupunktides. Samblaid kasutatakse seires, sest neil puuduvad juured ja kaitsekiht ning nad akumulerevad raskmetalle proportsionaalselt nende sisaldusega õhus (Riiklik keskkonnaseire...2012).

Pinnase seisundi hindamiseks on kehtestatud ohtlike ainete piirväärtused pinnases (tabel 1). Need on riigiti üsnagi erinevad. Eestis on antud hetkel kehtivad keskkonnaministri poolt 2010. a. määrusega kinnitatud ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases (Riigi Teataja...2010). Antud töös käsitlevate metallide siht- ja piirarvud on välja toodud tabelis 1. Arusaadavalt väiksem lubatud piirsisaldus iseloomustab elemendi suuremat keskkonnohtlikkust ja vastupidi. Nii on lubatud madalaim kontsentratsioon elavhõbedal (sihtarv 0,5 mg/kg), millele järgneb kaadmium, mille sihtarv on 1 mg/kg. Kümneid kuni sadu kordi suuremaid piirväärtusi on lubatud plii, vaskel ja tsingil. Kõige kõrgem lubatud piirarv esineb tsingil tööstusmaal, kus sisaldust on võimalik esitada milligrammi asemel juba grammina – 1g/kg.

Tabel 1. Mõningatele raskmetallidele Eestis kehtestatud piirväärtused (pinnases)

Element	Keemiline valem	Sihtarv (mg/kg)	Piirarv (mg /kg)	
			Elumaal	Tööstusmaal
Kaadmium	Cd	1	5	20
Vask	Cu	100	150	500
Plii	Pb	50	300	600
Elavhõbe	Hg	0,5	2	10
Tsink	Zn	200	500	1000

3. Materjal ja metoodika

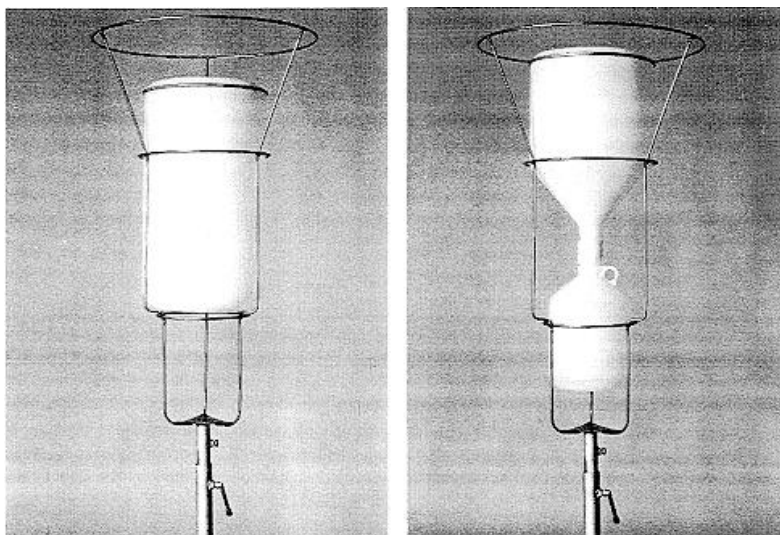
3.1 Uuritava seireala andmestik

Sademetee keemia andmestikust valiti välja seirealad, kus andmerekad olid aastate lõikes võimalikult pidevad. Punktideks võeti 12 hüdro meteoroloogia jaama 19st võimalikust, kus on metallide märgdepositsiooni sademetes määratud. Uurimisaladeks valiti Harku, Lahemaa, Kunda, Jõhvi, Lääne-Nigula, Vilsandi, Tahkuse, Alam-Pedja, Loodi, Otepää, Haanja, Nigula LKA. Kuude lõikes mõõdetud metallikontsentratsioonid ($\mu\text{g/l}$) korrutati läbi sademete hulgaga (mm), mille tulemusel saadi ruutmeetri le sadestunud metallikogus mikrogrammides. Kuude tulemused summeeriti aastateks ning seda tehti eraldi iga metalli kohta. Üksikud andmerekast puuduvad väärtused arvutati aritmeetilise keskmisena eelneva ning järgneva kuu tulemuste põhjal. Tulemustega, mis jäid alla määramispiiri (nt $<0,02 \mu\text{g/l}$), arvestati väärtuseks pool minimaalsest tulemusest (antud näites 0,01).

Kõige ebaühtlasemad olid elavhõbeda andmerekad, mille puhul ajavahemikul 2007-2011 puudusid Harku, Kunda, Jõhvi, Vilsandi ning Lääne-Nigula mõõtepunktide kohta tulemused. Kaartide hindamisel tuleb tingimata arvestada, et mõõtepunktide vähesuse tõttu võimendavad kõrgemat kontsentratsiooni omanud punktid tulemust ebaproportsionaalselt ja üksikud kõrgemad mõõtetulemused mõjutavad keskmiste kontsentratsiooni kaartide kujunemist. Kui üksikud tippnäidud võimendavad oluliselt kesk väärtust, siis uurimisperioodi vältel kumulatiivselt sadestunud metallikoguste hindamisel ei tekita see sarnast väärtetekujutust, kui keskmise depositsiooni määra esitamisel.

Antud töös käsitletakse viit raskmetalli – Cu, Cd, Pb, Hg, Zn. Esitatud metallid said väljavalitud peamiselt andmeridade järjepidevuse alusel ning ka seetõttu, et anda ülevaade nii tingimusteta toksilistest raskmetallidest kui ka tinglikest raskmetallidest, mis vähesel kogusel korral toimivad mullas mikroelementidena (Cu, Zn).

Jaamadest koguvad sademeid vastava ettevalmistusega töötajad, misjärel toimetatakse proovid analüüsiks Eesti Keskkonnauuringute Keskusesse. Sademete kogumiseks kasutatakse Euroopas saasteainete kaugkandega tegeleva EMEP-programmi standardseid plastist kogujaid (joonis 2). Analüüsimeetoditeks on EVS-EN ISO 15586 ja 1483 ning SFS 5074 (Eesti Akrediteerimiskeskus...2012).



Joonis 2. Sademete kogumisnõud, vasakul lume, paremal vihmavee kogumiseks (Riiklik keskkonnaseire...2011)

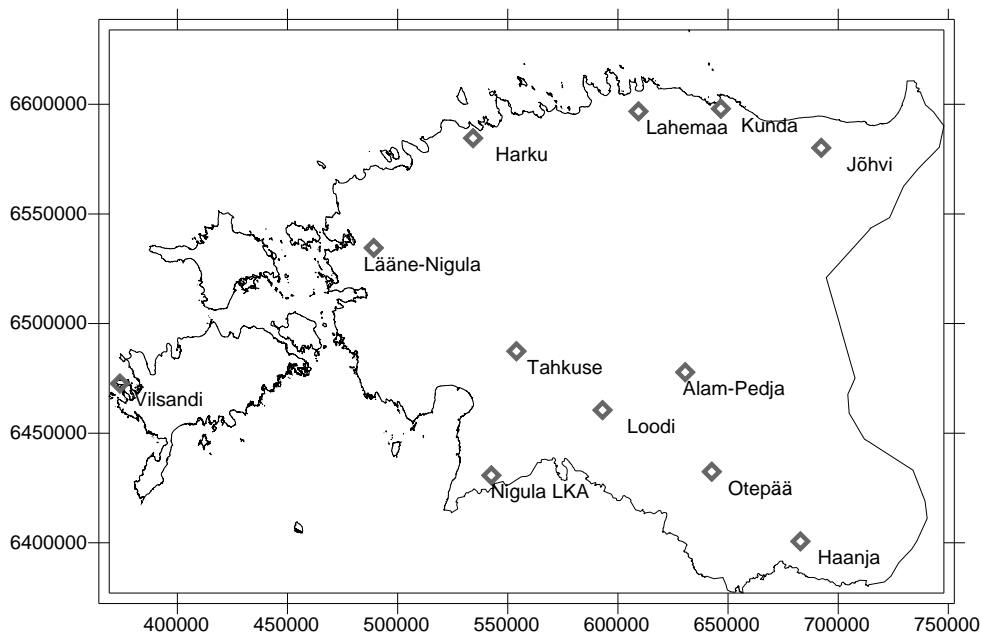
Kogumislehtri diameeter on 20 cm ja ta asetseb maapinnast 2 m kõrgusel. Sademeid kogutakse ööpäevasel põhimõttel (ööpäeva keskmisena), säilitatakse külmkapis ning saadetakse ühe kuu keskmise proovina laboritesse analüüsiks (Kesklabor...2003). Sademete hulga põhjal arvutatakse sadenemiskoormused, sademete hulga puhul lähtutakse võimalusel EMHI andmetest (2002 a. aruande alusel), 2011. aruandes on depositsiooni hulkade arvutamisel kasutatud sademete seirejaamades (tabel 2; joonis 3) mõõdetud sademete koguseid.

Tabel 2. Eesti sademete keemia mõõtejaamade asukohtade koordinaadid.

Mõõtejaam	Koordinaat		Mõõtejaam	Koordinaat	
	Põhjalaius	Idapikkus		Põhjalaius	Idapikkus
L-Nigula	58°56' 58"	23° 48' 42"	Jõhvi	59° 18' 58"	27° 22' 43"
Loodi	58°16'33"	25°35'10"	Otepää	58°00'36"	26°24'46"
Tahkuse	58°31'25"	24°55'32"	Nigula LKA	58°00'58"	24°43'13"
Vilsandi	58°22'34"	21°50'42"	Alam-Pedja	58°25'17"	26°14'07"
Karula	57°42'47"	26°30'17"	Harku	59°23' 52"	24° 36' 09"
Lahemaa	59°29'40"	25°55'50"	Kunda	59° 29' 40"	26° 35' 30"

Metallide kindlaks määramisel kasutatakse Eesti Keskkonnauuringute Keskuse Tallinna laboris EVS-EN ISO standardile vastavat meetodit. OÜ Eesti Keskkonnauuringute Keskuse (Kesklabor) Tartu filiaalis kasutatakse Cd, Cu ja Pb määramiseks SFS 5074 grafiidi meetodit ning Zn ja Hg jaoks EVS-EN ISO meetodit. Määramispiirid on kasutatavatest meetodikatest tingituna Tallinnas ja Tartus erinevad, olles Tallinnas madalamad kui Tartus. Seetõttu võivad

tulemused olla mõnevõrra kõrgemad Lõuna-Eesti mõõtepunktides (Haanja, Otepää, Loodi, Alam-Pedja, Tahkuse, Nigula LKA). Määramispiirid olid Tallinnas ja Tartus vastavalt: 1) Cd <0,02/0,05; 2) Cu <1/1; 3) Pb <0,1/1; 4) Zn <1/2; 5) Hg <0,015/0,1.



Joonis 3. Töös kasutatud mõõtejaamade paiknemine

3.2 Andmetöötlus

Töös on kasutatud sademete depositsiooni teel sadestunud metallihulkade kujutamiseks Surfer 7.0 programmi. Andmeid on töödeldud *kriging* meetodiga. Andmed pärinevad sademete seire tulemustest. Kokku loodi 50 kaarti –2002-2011 ajavahemikus iga metalli (Cd, Cu, Pb, Zn, Hg) kohta. Kriging (ruumiline autoregressioon) on ruumilise interpolatsiooni meetod, mille kasutatakse väga laialdaselt. *Kriging* on paindlik ning seetõttu kasutatav väga erineva andmestiku puhul. Suurte andmehulkade puhul on meetod olla võrdlemisi aeglane. *Kriging* võib ekstrapoleerida väljaspool andmevälja, luues sujuva pinna (Surfer...1999). Kriging on interpolateerimine suhtelisest asendist sõltuvate kaaludega, mis on tuletatud andmete varieeruvusest antud asendi puhul (Remm *et al.*, 2012).

Kaartide koostamisel summeeriti metallide sadestumiskogused aastate kaupa, misjärel arvutati 10 aasta keskmised tulemused iga metalli kohta. Saadud tulemused imporditi ArcMap 10 programmi, kus aluskaardiks võeti Eesti mullastiku 1:200 000 kaart, mis on koostatud V. Vomani ja I. Rooma poolt RPI „Eesti Põllumajandusprojektis“ ja digitaliseeritud geoinformaatika õppetoolis. Metallide 10 aasta keskmise märgdepositsiooni kaart kujutati

10×10 km suuruste ruutude võrgustikuna. Mullastiku ja metallide andmestikud liideti tööriista *Spatial Join* abil. Iga ruudu keskmisse sai kujutatud keskpunkt ehk tsentroid, mis luges selle all paikneva mullaliigi ning üldistas 10×10 km ruudule antud mullaliigi. Saadud .dbf laiendiga faili kasutati mullaliikide kaupa metallikoguste arvutamiseks. Arvutused viidi läbi MS Excelis. Iga mullaliigi metallikogus leiti 10×10 km suuruste ruutude koguste summeerimisel.

3.3 Lähteandmete valideerimine

Sademetee keemia andmete esinduslikkus ja valitud 12 punkti omavad kindlasti teatud küsitavusi. Tsentroidi alusel mullaliigi ning mullale sadestunud metallikoguste määramine üksikruudul võivad rohkem levinud mullaliigid saavutada valimis ülesindatuse, kuid üle-Eestiliselt peaks läbi juhuslikkuse saavutatama iseloomulik muldade esindatus, sest Eesti mullastik on regiooniti piisavalt omanäoline ja tõenäosus ebatüüpilisele mullale sattuda on väike. Selle kontrolliks on võrdlusmaterjalina kasutatud Eesti Looduse (Kokk, 1995) raamatus välja toodud mullaliikide protsentuaalsed esinemised Eestis (tabel 3).

Tabel 3. Muldade osakaal töös võrdlevalt (Kokk, 1995) andmetega

Mulla šiffer	Mulla nimetus	Ruutude arv	Katteala %	Muldade levik Eestis
A	Gleistunud lammimullad ja lammi- gleimullad	4	0.9	1.4
Ar	Sooldunud rannikumullad	3	0.7	0.7
E2; E3	Keskmiselt ja tugevasti erodeeritud mullad	7	1.6	1.2
G	Leostunud ja leetjad gleimullad	11	2.5	22.6
G+	Rähksed, leostunud ja leetjad gleimullad	37	8.5	
Gv	Leetjad ja küllastunud gleimullad	69	15.9	
Gh	Paepealsed gleimullad	3	0.7	4.7
K	Rähkmullad	15	3.5	
Kg	Gleistunud leostunud ja leetjad mullad	9	2.0	8.9
Kg+	Gleistunud rähk-, leostunud ja leetjad mullad	25	5.7	
Kh	Paepealsed mullad	3	0.7	1.2
Ko	Leostunud ja leetjad mullad	31	7.1	6.6
L	Leedemullad	14	3.2	13.9
LG; Lg	Leetunud ja leede-gleimullad;	32	7.4	

	Gleistunud leedemullad			
Lk	Leetunud mullad	7	1.6	3.0
Lkg	Gleistunud leetunud mullad	10	2.3	2.0
M	Madalsoomullad	64	14.7	13.8
P	Kahkjad leetunud mullad	19	4.4	5.9
P+	Kahkjad leetunud mullad	3	0.7	
Pe	Nõrgalt erodeeritud kahkjad leetunud mullad	7	1.6	
Pg	Gleistunud kahkjad leetunud mullad	21	4.8	3.6
R	Rabamullad	28	6.5	5.7
S	Siirdesoomullad	5	1.2	3.7
Z	Maetud mullad	7	1.6	1.1
Tt	Turbatootmine	1	0.2	0
	Kokku	435	100 %	100 %

Üldistusastmest tulenevalt muldade jaotamise põhimõtted erinesid mõneti 1:200 000 kaardil ning, seetõttu on Eesti Looduses esitatud mulla liikide osakaalud objektiivse võrdluse tagamiseks sarnaselt rühmitatud.

Võrdlemisel selgub, et leedemullad, leetmullad ja siirdesood on mõnevõrra alaesindatud ja gleimullad üleesindatud (tabel 3). Siiski pole erinevused mullaliikide löikes märkimisväärsed ja töös koostatud valim esindab rahuldavalt Eesti muldkatet.

Sademetes metallide sisaldused

Proovide kogumisel võib tõenäoliselt olla kõige suuremaks veaallikaks sademetes lahjendusaste. Mõningate kuude puhul on sademetes kogus niivõrd madal ning vajalikku proovi ei ole võimalik saada. Samuti võib suuremaid kõikumisi põhjustada sademetekoguja asukoht. Kui koguja asub liialt varjatud asukohas, võivad sademetekogused olla madalamad ning seeläbi ka metallikogused sellest mõjutatult väiksemad.

4. Tulemused ja arutelu

4.1 Elementide lähtesisaldus mullas

Eesti mulla huumushorisoni geokeemilise atlase andmed metallide sisalduse kohta mullas on toodud ära lisades (lisad 1-5). Tingituna Eesti mullastiku suurest turvasmuldade osakaalust ning vastava andmestiku puudumisest geokeemilisest atlasest, on järgnevalt välja toodud (tabel 4) Cu, Pb, Hg ja Zn-i sisaldused Kõlli *et al.* (2010) tööst. Sisaldused mõõdeti mõõdukalt happelistes turvasmuldade epipedoni (EP) 20 cm sügavuses kihis.

Tabel 4. Raskmetallide keskmised sisaldused epipedonis

Mullaliik	Kogus mg/kg					Kirjandusallikas
	Cd	Cu	Pb	Hg	Zn	
Turvasmuld	0,254	3,4	16,1	0,178	9,1	Kõlli <i>et al.</i> , 2010
Rendsiina	0,54	13,8	21,6	0,042	57,7	Petersell <i>et al.</i> , 1997
Leostunud, leetjas muld	0,46	11,3	18,5	0,040	47,3	
Näivleetunud	0,34	9,0	15,7	0,033	36,2	
Leetunud muld	0,30	8,0	13,4	0,024	26,6	
Leedemuld	0,23	6,16	12,5	0,009	16,0	
Glei-rendsiina	0,62	16,3	16,7	0,068	43,2	
Glei-leostunud, leetjas muld	0,45	11,9	16,2	0,030	40,7	
Gleimuld	0,40	13,2	16,3	0,022	32,7	
Leet-gleimuld	0,32	7,2	11,6	0,016	18,1	

Kaadmiumi kõrgeim lähtekontsentratsioon oli vastavate andmete alusel kõrge karbonaatide sisaldusega muldades – glei-rendsiinades (0,62 mg), rendsiinades (0,54 mg) ja leostunud ja leetjates muldades (0,46 mg). Madalaim oli sisaldus leedemuldades – 0,23 mg/kg (tabel 4). Vase sisaldus oli vastavate mõõtmiste tulemusel kõrgeim keskmine sisaldus glei-rendsiinades (16,3 mg/kg), rendsiinades (13,8 mg/kg) ning gleimuldades (13,2 mg/kg). Madalaim sisaldus oli Kõlli uurimuse käigus mõõdetud 3,4 mg/kg kohta.

Plii kõrgeim lähtekontsentratsioon esines rendsiinades (21,6 mg/kg), leostunud ja leetjates muldades (18,5 mg/kg) ning glei-rendsiinades (16,7 mg/kg). Madalaim keskmine sisaldus oli leet-gleimuldades (11,6 mg/kg).

Elavhõbedat sisaldasid kõige enam turvasmullad (0,178 mg/kg). Glei-rendsiinades oli sisaldus 0,068 mg/kg, rendsiinades 0,042 mg/kg. Kõige vähem leiti elavhõbedat leet-gleimuldadest – 0,016 mg/kg.

Tsingi sisaldus oli kõrgeim glei-rendsiinades – 16,3 mg/kg, rendsiinades – 13,8 mg/kg ning gleimuldades 13,2 mg/kg. Kõige madalam oli kontsentratsioon turvasmuldades (9,1 mg/kg) ning näivleetunud muldades (9,0 mg/kg).

4.1.1 Lähiriikide raskmetalli sisaldused

Lähiriikide tulemustest annab ülevaate tabel 5. Üldiselt on erinevate riikide tasemed sarnas suurusjärgus ega erine märkimisväärselt. Eesti tulemused esindavad võrdluses pigem madalat taset, ehkki kõikumine mullaliikide lõikes oli suur. Vase ja tsingi puhul oli Eesti madalaim ja kõrgeim tase kaks äärmust, mille vahele mahtusid teiste riikide tulemused. Uuringute alusel oli kõige parem võrrelda kaadmiumi ja plii tasemeid, mille puhul olid olemas tulemused kõigi valitud riikide puhul. Selgus, et kõrgeimat taset mõlema metalli puhul näitas Rootsis (Alriksson, 2001). Rootsile järgnesid Läti tulemused (Brūmelis *et al.*, 2002), madalamad keskmised tasemed olid Eestis ning Taanis (Andersen *et al.*, 2002). Soome tulemused ei näidanud Cd ja Pb väga kõrget sisaldust (Tamminen *et al.*, 2004).

Tabel 5. Naaberriikide muldade raskmetallide sisaldused

Riik	Kogus mg/kg					Kirjandusallikas
	Cd	Cu	Pb	Hg	Zn	
Soome	0,4	8,0	35,9	–	52,7	Tamminen <i>et al.</i> , 2004
Taani	0,31	7,8	16,8	–	32,7	Andersen <i>et al.</i> , 2002
Läti	0,51	6,4	53,7	–	49,6	Brūmelis <i>et al.</i> , 2002
Rootsi	0,76	–	69,1	0,32	–	Alriksson, 2001
Eesti	0,25- 0,62	3,4- 16,3	11,6- 21,6	0,009- 0,178	9,1- 57,7	Tabel 4

4.2 Vaatlusperioodi sademetemustri iseloomustus

Kõige sademeterohkem aasta vaatlusperioodil 2008. aasta, mille jooksul sadas vaadeldud punktides keskmiselt 812 mm sademeid. Kõige kuivem aasta oli 2006. aasta, mil keskmine sajuhulk oli 489 mm.

Kõige enam sademete maksimume esines eranditult Nigula LKA-l, sealhulgas ka suurim maksimum, mis esines 2007. aastal – 1026 mm. Maksimumid esinesid Nigula LKA-l seitsmel aastal kümnest, välja jäid 2003., 2008. ja 2011. aasta.

Enim miinimume esines enim Lääne-Nigulas (2003., 2004., 2005. ja 2006. a.), kolmel aastal esinesid sademete miinimumid Alam-Pedjas ning kahel Harkus (tabel 6). Kõige madalam tulemus oli Lääne-Nigulas 2006. aastal – 202 mm sademeid.

Lähteandmeid uurides oli näha, et kuude lõikes mõõdetud sademete kogused järgisid erinevates jaamades sarnaseid trende. Kuigi sademete kogused olid erinevad, olid sajurohked kuud ning ka kuivemad kuud kõigis erinevates jaamades samad.

Tabel 6. Sademete maksimumid ja miinimumid vaatlusperioodi jooksul

Sademete hulk 2002-2011 (mm)										
Aasta	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Max	Nigula LKA 680	Otepää 897	Nigula LKA 886	Nigula LKA 862	Nigula LKA 740	Nigula LKA 1026	Loodi 1015	Nigula LKA 971	Nigula LKA 969	Tahkuse 873
Min	Alam- Pedja 424	L- Nigula 314	L- Nigula 308	L- Nigula 286	L- Nigula 202	Alam- Pedja 493	Harku 463	Harku 461	Kunda 443	Alam- Pedja 343
Kesk	538	627	700	566	489	710	812	697	658	594

4.3 Raskmetallide märgdepositsioon ajavahemikul 2002-2011

Tulemuste analüüsil selgus, et pikaajalise sademete mustri (Tammets *et al.*, 2011) ning raskmetallide märgdepositsiooni vahel korrelatsioon puudub. Sademete näol on tegu ajas ja ruumis väga muutliku kliimanäitajaga. Prantsusmaa edelaosas läbi viidud raskmetalli uuringus nähti seost, et suurema sademete hulga korra on metallide kontsentratsioonid madalamad, sest suurem sademete hulk omab lahjendavat efekti (Connan, 2013). Samal ajal võivad kontsentratsioonid olla kõrged peale pikka põuaperioodi, kus suurt osa omab atmosfäärne kuivsadestumine.

4.3.1 Kaadmiumi sadestumine

Kõige suurem aastakeskmise kaadmiumi sadestumine oli 2003. aastal, kus keskmine kogus oli 73 µg. Kõige madalam oli keskmine sadestumine vaatlusperioodi viimasel aastal, mil sadestus keskmiselt 29 µg Cd-i.

Kõige enam maksimume esines vaadeldud perioodi esimeses pooles Alam-Pedja punktis (tabel 7), nimelt aastatel 2002-2007. 2009-2011 esines maksimum Vilsandil, ehkki kogused olid madalamad Alam-Pedjas mõõdetud tulemustest. Kõige kõrgem väärtus mõõdeti Alam-Pedjas 2002. aastal – 269 µg.

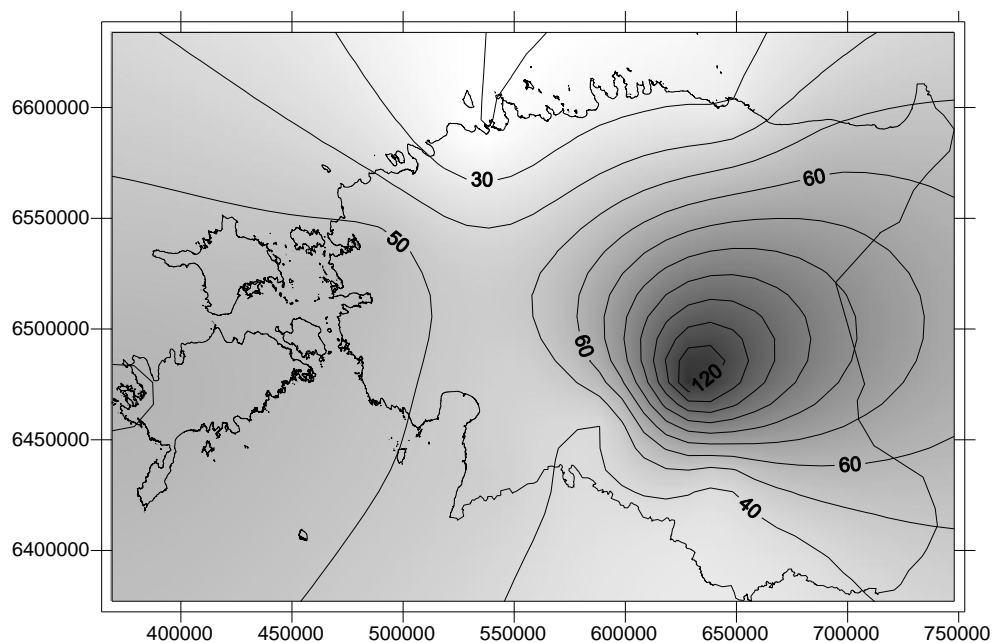
Miinumuse esines enim Harkus, kus madalaim tulemus esines kõigil aastatel välja arvatud 2004 ja 2007.

Tabel 7. Kaadmiumi kumulatiivne märgsadestumine (2002-2011) mikrogrammides (µg)

Sademevee Cd (µg) kogusadestumine vaatluspunktis										
Aasta	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Max	Pedja 269	Pedja 236	Pedja 141	Pedja 203	Pedja 148	Pedja 103	L-Nigula 136	Vilsandi 103	Vilsandi 154	Vilsandi 81
Min	Harku 21	Harku 25	Jõhvi 19	Harku 10	Harku 15	Vilsandi 28	Harku 19	Harku 13	Harku 16	Harku 6
Kesk ± SD	59± 72	73± 58	44 ± 32	43 ± 52	42 ± 37	49 ± 21	58 ± 31	53 ± 30	51 ± 38	29 ± 20

Kümne aasta kokkuvõte

Kümne aasta keskmisena kujunes Eesti kaadmiumisaaste keskpunktiks Alam-Pedja mõõtepunkt (joonis 4). Suurema märgdepositsiooniga piirkonnaks oli ka Lääne-Eesti, mida mõjutas eelkõige Vilsandi mõõtekoha viimaste aastate kõrgem raskmetalse depositsiooni tase. Ida-Eesti suunalist kõrgenemist on omakorda põhjustanud Jõhvi mõõtmistulemused. Nendes mõõtekohtades esines üksikuid kaadmiumi kõrgenenud sisaldusega mõõtmistulemusi, mis põhjustasid ka suurema summaarse üldsadenemise. Madala sadestumiskogusega paistavad välja Põhja-Eesti (Harku mõõtepunkti mõjuala) ning Lõuna-Eesti, kus Cd kontsentratsioonid olid üldiselt stabiilsed.



Joonis 4. Kaadmiumi 10 aasta keskmine märgsadestumine (μg)

4.3.2 Vase sadestumine

Suurim aastakeskmise vase märgsadestumine oli 2007. aastal (5,9 mg), kõige madalamad kogused mõõdeti 2011. aastal – 1,2 mg Cu-d.

Enim maksimume esines vase sadestumises Vilsandil (2004., 2009. ja 2011. a.) ning Lahemaal (2005., 2006. ja 2010. a.). Suurimat maksimum oli 2004. aastal Vilsandil – 9,9 mg Cu-d.

Enim miinimume esines Tahkuse jaamas – seda kõigil aastatel välja arvatud 2004, 2005 ja 2011. Kõige madalam tulemus esines 2002. aastal Tahkusel, tulemuseks oli 432 μg Cu-d (tabel 8).

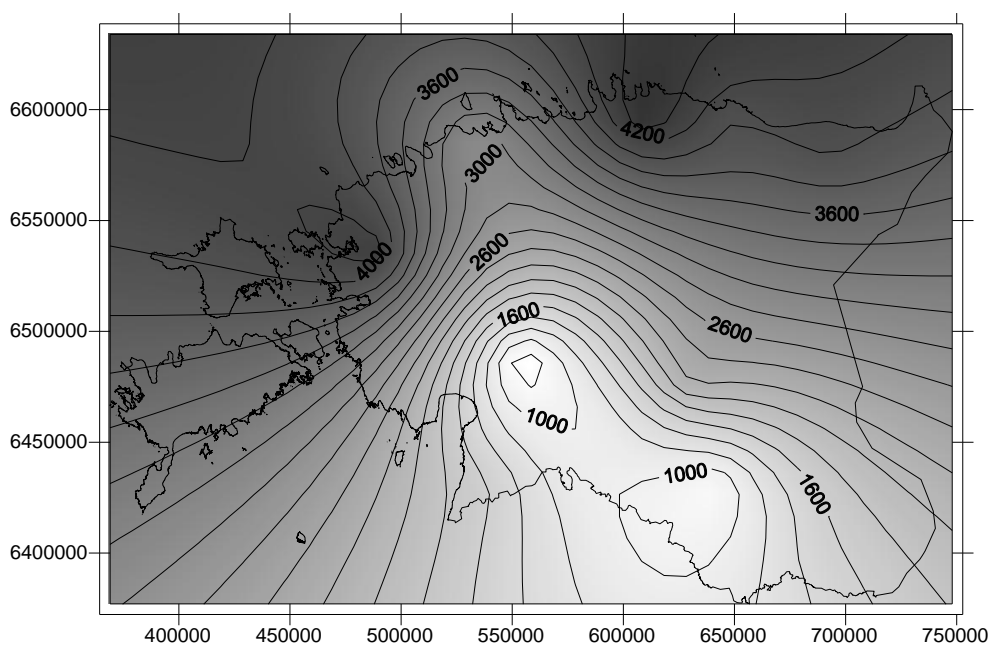
Tabel 8. Vase kumulatiivne märgsadestumine (2002-2011) mikrogrammides (μg)

Sademevee Cu (μg) kogusadestumine vaatluspunktis										
Aasta	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Max	L-Nigula 7607	Kunda 5239	Vilsandi 9944	Lahe maa 3360	Lahe maa 2333	L-Nigula 19123	Kunda/Jõhvi 5878	Vilsandi 3586	Lahe maa 3301	Vilsandi 3087
Min	Tahkuse 432	Tahkuse 588	Otepää 479	Loodi 552	Tahkuse 644	Tahkuse 531	Tahkuse 697	Tahkuse 437	Tahkuse 553	Otepää 588
Kesk \pm SD	3244 \pm 2671	2129 \pm 1411	3206 \pm 3310	1656 \pm 896	1379 \pm 543	5899 \pm 6331	2929 \pm 1780	2259 \pm 1148	1943 \pm 980	1219 \pm 732

Kümne aasta kokkuvõte

Aastate jooksul olid sadestunud vase kogused jaamade keskmisena üha madalamad, ehkki minimaalsed tulemused ei langenud alla 2002. aasta tulemust. Maksimumide ja miinimumide vahelised kõikumised on vähenenud, millest annab tunnistust ka vähenenud standardhälve (tabel 8).

Dekaadi keskmisena oli vase keskmine märgdepositsioon kõrgeim Põhja-ja Lääne ranniku piirkonnas, kus asusid Kunda, Jõhvi ja Lahemaa Lääne-Nigula ja Vilsandi mõõtepunktid. Tipptulemuseks kujunes 2007. aasta, kus Lääne-Nigula tulemus oli võrreldes teiste vaatlusperioodi maksimumidega mitmekordne. See tingis ka 10. a. keskmisel kaardil Lääne-Eesti suurema saastetaseme (joonis 5). Madalamad tulemused esinesid valdavalt Lõuna-Eestis tingituna Loodi ja Tahkuse madalatest vasekogustest. 10. aasta jooksul esinesid kõik minimaalsed väärtused kas Tahkusel või Otepääl.



Joonis 5. Vase 10 aasta keskmine märgsadestumine (µg)

4.3.3 Plii sadestumine

Suurim keskmine plii märgsadestumine oli 2010. aastal (974 µg), aastakeskmiseid madalamaid tulemusi näitas 2002. aasta – 360 µg Pb-d (tabel 9).

Kõige rohkem maksimume oli Alam-Pedjas (neljal aastal – 2002, 2005, 2009, 2010) ning Nigula LKA-l – 2003, 2006, 2008, 2011. Suurim maksimaalne pliikogus oli 2010. aastal, kui Alam-Pedjas sadestus anomaalselt 7 mg Cu-d.

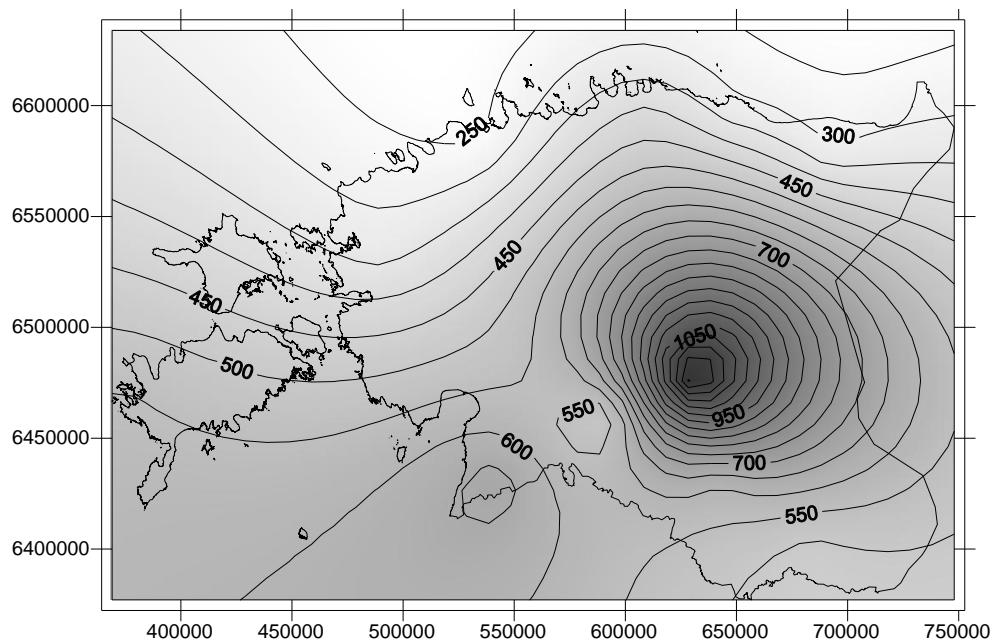
Enim miinumume esines vaatlusperioodi esimeses pooles Lääne-Nigulas (2003-2005), edaspidi näitas madalamaid tulemusi Harku jaam (2006-2009; 2011). Kõige madalam tulemus esines 2010. aastal aga Jõhvis – 80 µg.

Tabel 9. Plii kumulatiivne märgsadestumine (2002-2011) mikrogrammides (µg)

Sademevee Pb (µg) kogusadestumine vaatluspunktis										
Aasta	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Max	Alam-Pedja 741	Nigula LKA 927	Lahe- maa 940	Alam- Pedja 709	Nigula LKA 616	L- Nigula 668	Nigula LKA 1008	Alam- Pedja 1189	Alam- Pedja 7008	Nigula LKA 1110
Min	Haanja 187	L- Nigula 182	L- Nigula 177	L- Nigula 181	Harku 165	Harku 366	Harku 289	Harku 262	Jõhvi 80	Harku 36
Kesk ± SD	360 ± 138	492 ± 232	514 ± 219	408 ± 144	361 ± 152	495 ± 89	655 ± 224	570 ± 255	974 ± 1929	426 ± 373

Kümne aasta kokkuvõte

10 aasta liidetud kaardilt paistab välja üksik sadestumiskese, milleks on Alam-Pedja piirkond (joonis 6). See on tingitud eelkõige anomaalselt kõrgest Pb kogusest 2010. aastal, kui sadestus ligi 7 korda rohkem, võrreldes senise andmerea maksimaalse kogusega. Kõrgema sadestumisega piirkond on ka Nigula LKA; mis suurendas Edela-Eesti pliikoormuse taset. Tingituna Harku ja Jõhvi mõõtepunktide sagedastest madalatest tulemustest, on Põhja-Eesti pliisadestumine madalam võrreldes ülejäänud aladega. Ajavahemikul 2008-2010 on pliisadestumine olnud mõnevõrra kõrgem varasemate aastate tulemustest. Kõige madalam keskmine plii sadestumiskogus oli vaadeldava perioodi esimesel aastal – 2002. aastal.



Joonis 6. Plii 10 aasta keskmine märgsadestumine (μg)

4.3.4 Elavhõbeda sadestumine

Suurim aastakeskmine elavhõbeda märgsadestumine oli 2007. ja 2008. aastal – $42 \mu\text{g}$ (tabel 10). Madalaim keskmine sadenemine oli vaatlusperioodi viimasel, 2011. aastal. Jaamade keskmiseks tulemuseks oli $19 \mu\text{g Hg}$.

Enim maksimume esines erinevates jaamades ning üht selget keset ei eristunud. 2002-2003 olid maksimumid Lääne-Nigulas, 2004, 2011 Tahkusel, 2005, 2009 Nigula LKA-l, 2006-2007 Alam-Pedjal. Maksimaalne tulemus oli 2006. aastal Alam-Pedjal – $159 \mu\text{g}$.

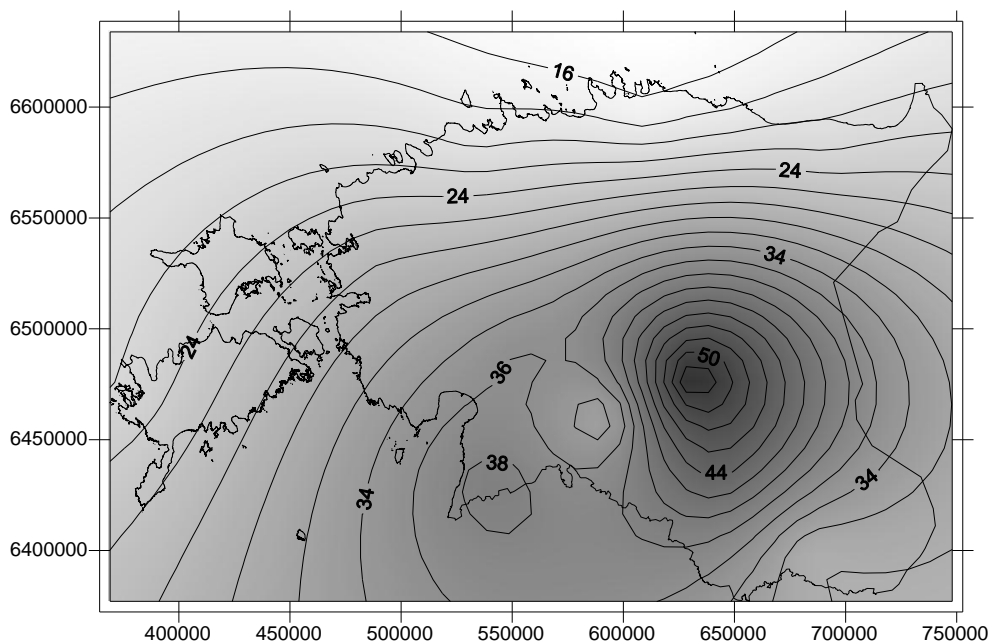
Enim miinimume esines vaatlusperioodil Lahemaal – aastatel 2007-2009. Kõige madalam tulemus esines 2006. aastal Lääne-Nigulas. Lääne-Nigulas esines suur depositsiooni kõikumine, sest 2002. ja 2003. aastal mõõdeti seal maksimumid, 2005. ja 2006. aastal aga miinimumväärtused.

Tabel 10. Elavhõbeda kumulatiivne märgsadestumine (2002-2011) mikrogrammides (µg)

Sademevee Hg (µg) kogusadestumine vaatluspunktis										
Aasta	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Max	L-Nigula 54	L-Nigula 46	Tahkuse 64	Nigula LKA 43	Alam-Pedja 159	Alam-Pedja 79	Loodi 51	Nigula LKA 49	Otepää 107	Tahkuse 31
Min	Kunda 12	Vilsandi 10	Jõhvi 13	L-Nigula 7	L-Nigula 5	Lahemaa 16	Lahe maa 22	Lahe maa 17	Loodi 13	Haanja 12
Kesk ± SD	25 ± 12	29 ± 12	30 ± 17	23 ± 13	32 ± 42	42 ± 19	42 ± 10	37 ± 10	40 ± 41	19 ± 6

Kümne aasta kokkuvõte

Elavhõbeda suurima koormuse sai 10 aasta keskmisena Alam-Pedja vaatlusjaam (joonis 7). Antud piirkond on aga mõneti võimendatud tulenevalt 2007-2011 mõningate Põhja-Eesti jaamade (Harku, Kunda, Jõhvi, Nigula, Vilsandi) tulemuste puudumisest. Nii omasid vähesed allesjäänud jaamad suuremat osakaalu. Põhja-Eesti piirkond on ilmselt seetõttu saanud madalama hulga elavhõbeda saastet. Oluline roll oli tulemuste kujunemisel Lahemaa mõõtepunktil, kus mitmetel aastatel esinesid üle-eestilised miinimumväärtused. Seevastu Nigula LKA piirkonnas esinesid kõrgemad saastetasemed, aga andmerida oli siin pidev ning aastatel 2005 ja 2009 mõõdeti suurim elavhõbeda sadestumine (tabel 10).

**Joonis 7.** Elavhõbeda 10 aasta keskmine märgsadestumine (µg)

4.3.5 Tsingi sadestumine

Tsingi kõrgeimad sadestumiskogused olid mõõtepunktide keskmisena 2003. aastal – 124 mg Zn. Madalaimad seevastu 2010. aastal, kus keskmiseks tsingi sadestumiskoguseks oli 17 mg. Enim maksimume esines Jõhvis, seda kõigil aastatel, välja arvatud 2002, 2004 ja 2008. Suurim kogus oli maksimumidest 2003. aastal Jõhvis, mis mõjutas ka 2003. aasta keskmist tervikuna. Seal sadestus koguni 1,17 g tsinki.

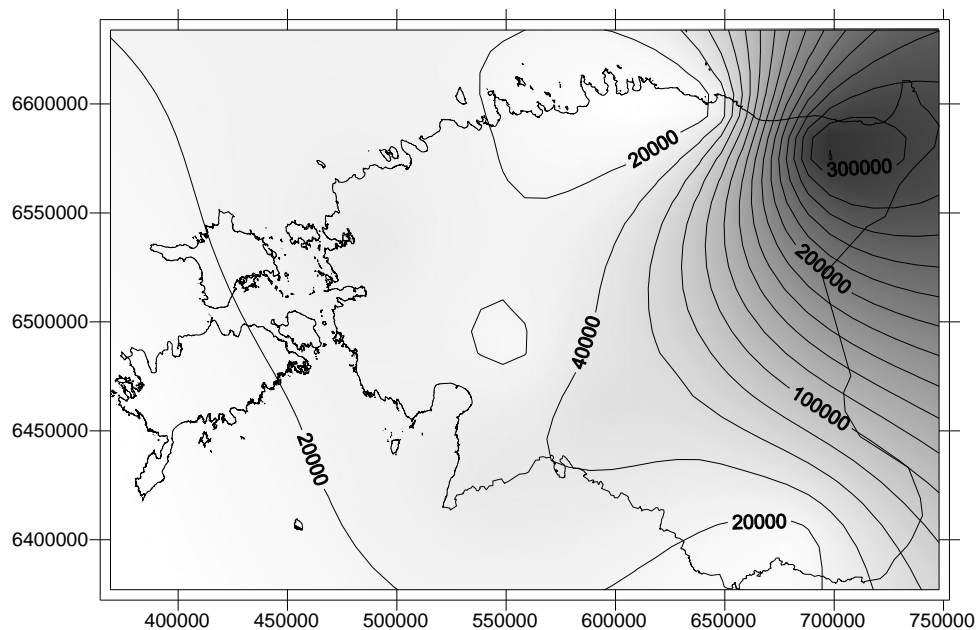
Miinimumide esinemises domineeris alates 2003. aastast Lahemaa vaatluspunkt. 2002. aastal esines miinimum Vilsandis, 2010. aastal Kundas (tabel 11). Kõige madalam tsingisadestumine oli 2005. aastal Lahemaal – 2,9 mg Zn-i.

Tabel 11. Tsingi kumulatiivne märgsadestumine (2002-2011) mikrogrammides (µg)

Sademevee Zn (µg) kogusadestumine vaatluspunktis										
Aasta	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
Max	Loodi 58898	Jõhvi 1170870	L-Nigula 139042	Jõhvi 202629	Jõhvi 468821	Jõhvi 906528	Nigula LKA 156870	Jõhvi 267492	Jõhvi 51646	Jõhvi 179692
Min	Vilsandi 3253	Lahe maa 3829	Lahe maa 5437	Lahe maa 2904	Lahe maa 2336	Lahe maa 3355	Lahe maa 5283	Lahe maa 3691	Kunda 4979	Lahe maa 3250
Keskmine ± SD	22339 ± 18664	124394 ± 330562	40877 ± 42941	40511 ± 56940	63282 ± 130565	97622 ± 255734	41356 ± 45701	52477 ± 72676	16849 ± 16081	23518 ± 50053

Kümne aasta kokkuvõte

Ülekaalukalt domineerib märgsadestumise 10-aastases aegreas Jõhvi vaatluspunkt, kus esinesid seitsmel aastal kümnest kõige kõrgemad tulemused (tabel 11). Kaardilt paistab välja ka Jõhvi ja Lahemaa vaatluspunktide suur tsingisadestumise kontrast, sest lähestikku asuvad maksimaalseid ja minimaalseid tulemusi näidanud jaam, mistõttu interpoleerimine on surutud kitsasse vahemikku. Madalama fooniga paistavad silma Põhja-, Lääne- ja Lõuna-Eesti, mis on eelkõige tingitud Jõhvi suurest mõjust üldjaotumusele (joonis 8).



Joonis 8. Tsingi 10 aasta keskmine märgsadestumine (μg)

4.4 Muldade raskmetalli koormus ja võrdlus lähtesisaldustega

Suurim muldade kaadmiumi koormus 10 aasta keskmisena oli gleistunud lammi- ja lammigleimuldadele, kus hektarile sadestus 0,760 grammi Cd (tabel 12). Keskmine kogus mullaliikide kaupa oli 0,545 g/ha. Kõige madalam oli sadestumine paepealsetele gleimuldadele (Gh), kus hektarile sadestunud kaadmiumi hulk oli keskmiselt 0,292 g. Atmosfääri märgdepositsioon esines kõige intensiivsemalt Alam-Pedja piirkonnas, kus lokaalselt esineb palju märke turvasmuldasid – madal- ja siirdesoo ning rabamuldi. Ehkki soomullad on happelised, on kaadmiumi liikuvus takistatud liigniisketes oludes ning seeläbi keskkonnohtlikkus väheneb. Samuti lubjarikastes muldades on kaadmiumi liikuvus ja taimedele omastatavus madal. Kõige suurem kaadmiumi liikuvus ja seeläbi ka ohtlikkus on hästi õhustatud happelise reaktsiooniga muldades – leedemuldades (L). Leedemullad on kujunenud liivadel, mis tingib happelisuse ning lisaks puudub leedemuldades huumushorisont, kuhu oleks võimalik Cd-ioonidel adsorbeerida. Mõningal juhul võib siiski tüse kõduhorisont täita puuduva huumuskihi rolli.

Vaske sadestus enim turbatootmise alale (Tt) – 38,916 g/ha, mis mõneti võib olla juhuslik, kuid Kirde-Eestis esinevad ka suured soomassiivid. Kuna aga vase liikuvus redutseerunud muldades on väga madal, ei põhjusta kõrgemad kogused gleimuldades tingimata vase jõudmist taimedesse. Aluselisemas keskkonnas esineb Cu mõnevõrra liikuvamana, kuid

tulenevalt vase suurest kolloidiafiinsusest esineb pigem vase defitsiiti kui üleküllust. Madalaim oli sadestumine keskmiselt ja tugevasti erodeeritud muldadel (E2; E3), mis on eelkõige tüüpilised Kagu-Eestile – 11,791 g/ha. Keskmise vase kogus, mis sadestus 10 a. lõikes, oli 25,939 grammi hektarile.

Plii sadestumine oli kõrgeim lammimuldadele (A), kuhu jõudis aastas keskmiselt 7,9 grammi Pb hektarile. Kõige vähem jõudis atmosfäärset pliisaastet paepealsetele gleimuldadele (Gh) - 2,834 g/ha. Keskmise pliikoormus mullaliikide lõikes oli 5,483 g/ha. Oksüdeerivates oludes ehk siis hästi õhustatud muldades, kui keskkonna reaktsioon on aluseline, on plii vähem liikuv ja seega keskkonnohtlikkuse lävend madalam. Eesti oludes oleks plii saastele vähem tundlikeks muldadeks eelkõige kuivad rähkmullad ehk rendsiinad. Teadaolevalt ka leostunud mullad ja leetjad mullad kihisevad 50-60 cm sügavuselt ehk siis sisaldavad vabu karbonaate.

Elavhõbeda koormus oli suurim kahkjatele leetunud muldadele (P), kuhu jõudis 0,412 g/ha. Madalaim koormus oli paepealsetel gleimuldadel (Gh), millele sadestus 0,201 g/ha. Keskmise Hg koormus oli 0,315 g/ha. Elavhõbe on eriti ohtlik anaeroobses keskkonnas, kus see muutub metüülelavhõbedaks. Elavhõbeda akumulatsioon on suurem kõrgema orgaanikasisalduse korral. See ka seletab kõige kõrgemat lähtesisaldust turvasmuldades ning ka kõrge huumusesisaldusega paepealsetes muldades. Suure sadenemise korral lammimuldadele esineb oht, et raskemetallid võivad sattuda veekogude aineringsse.

Tsingi koormus oli ülekaalukalt suurim turbatootmise muldadel – 3159,594 g/ha ehk üle kolme kilogrammi. Madalaimaks kujunes koormus paepealsetele muldadele Kh, kuhu sadestus tsinki 178,777 g/ha. Keskmise tsingikogus oli 668,957 g/ha. Tingituna tsingiiooni omadustest on tsink siiski nendes muldades väheliikuv. Lahustuvus kasvab happelises keskkonnas märgatavalt. Liivastes leedemuldades, kus tsingi liikuvus on suurem, oli lähtesisaldus madal. Suurem liikuvus tingib aga ka suurema väljauhtumise, seda eriti läbiuhtelise veerežiimiga muldades. Kuna turvas on happeline, siis võib sealses piirkonnas olla Zn liikuvus ja seega ka ohtlikkus arvestatav.

Tabel 12. Raskmetallide sadestumine mullaliigi alusel

Mulla kaartistamise šiffer	Mulla nimetus	Sadestumine g/ha				
		Cd	Cu	Pb	Hg	Zn
A	Gleistunud lammimullad ja lammi-gleimullad	0,760	20,483	7,900	0,398	383,510
Ar	Sooldunud rannikumullad	0,535	30,759	4,804	0,306	265,577
E2; E3	Keskmiselt ja tugevasti erodeeritud mullad	0,405	11,791	5,588	0,370	245,207
G	Leostunud ja leetjad gleimullad	0,644	18,050	6,955	0,383	639,686
G+	Rähksed, leostunud ja leetjad gleimullad	0,543	28,063	5,113	0,301	435,198
Gv	Leetjad ja küllastunud gleimullad	0,526	27,017	5,094	0,300	516,372
Gh	Paepealsed gleimullad	0,292	34,696	2,834	0,201	268,867
K	Rähkmullad	0,537	34,399	4,742	0,268	419,634
Kg	Gleistunud leostunud ja leetjad mullad	0,625	15,711	7,033	0,393	434,789
Kg+	Gleistunud rähk-, leostunud ja leetjad mullad	0,684	28,07123	6,406	0,335	621,192
Kh	Paepealsed mullad	0,437	33,098	4,283	0,253	178,777
Ko	Leostunud ja leetjad mullad	0,581	28,282	5,936	0,313	470,980
L	Leedemullad	0,444	24,921	4,871	0,299	460,483
LG; Lg	Leetunud ja leede-gleimullad; Gleistunud leedemullad	0,482	25,221	5,047	0,301	650,914
Lk	Leetunud mullad	0,495	27,892	5,066	0,292	869,839
Lkg	Gleistunud leetunud mullad	0,501	24,463	5,308	0,313	926,593
M	Madalsoomullad	0,628	26,385	6,211	0,335	608,809
P	Kahkjad leetunud mullad	0,627	13,660	7,260	0,412	486,999
P+	Kahkjad leetunud mullad	0,712	34,647	6,004	0,302	162,996
Pe	Nõrgalt erodeeritud kahkjad leetunud mullad	0,421	12,966	5,501	0,357	273,848
Pg	Gleistunud kahkjad leetunud mullad	0,620	17,270	6,705	0,378	746,251
R	Rabamullad	0,532	28,898	5,001	0,291	709,494
S	Siirdesoomullad	0,478	32,638	4,634	0,272	829,212
Z	Maetud mullad	0,535	30,172	5,347	0,277	499,110
Tt	Turbatootmine	0,585	38,916	3,420	0,233	3159,594
	Keskmine	0,545	25,939	5,483	0,315	668,957

Raskmetallide atmosfäärne märgsadestumine Eesti muldadele oli ajavahemikus 2002-2011 võrdlemisi tagasihoidlik ning seadusega sätestatud piir-ja sihtarvude kogusteni tulemused ei küündinud. Kaadmiumi puhul oli muldade lähtekontsentratsioon keskmiselt 2,5 korda madalam sätestatud sihtarvust, teiste metallide puhul jäid kogused veelgi kaugemale määratud piiridest. Huvipakkuv oli Alam-Pedja mõõtmispunkt ja sealsed oodatust kõrgemad tulemused Cd, Pb ja Hg tulemustes. Vaadates tulemusi, võib eeldada süstemaatilist viga – 2002. aasta Cd

keskmise kontsentratsioon oli 0,81 µg/l, samal ajal kui näiteks São Paulo kesklinna keskmine sisaldus 2003. aastal oli 0,17 µg/l (Fontenele, 2010). Sealse saastekoguse üle neljakordne madalam tase annab põhjust antud töö lähteandmetesse kriitiliselt suhtuda. Eesti lõikes võivad ebatavaliselt kõrgete tulemuste põhjuseks olla atmosfäärse saaste kauglevi Lääne-Euroopast ning kohalik reostus (põlevkivi)tööstusest ning liiklusest. Mõju võivad avaldada ka tulekahjud, mille tagajärjel on täheldatud kõrgeenenud vase, plii ja tsingi sisaldusi mullas (Jovanovic *et al.*, 2011).

Eesti tulemustes esineb sarnasusi Euroopas läbi viidud uurimusega, milles järeldusid käesoleva tööga sarnased trendid – Cd ei kujuta suurt ohtu ning Hg tase on püsinud suhteliselt muutumatuna. Plii saastetase ei ole meil aga langenud, mida on Euroopas välja toodud (Slootweg *et al.*, 2007).

Ühegi metalli puhul ei näidanud märgsadestumine kasvutrendi. Seniste trendide jätkudes ei tohiks raskmetalli saaste Eestis suurt keskkonnariski ohtu omada, mis tuleneb võrdlemisi tagasihoidlikust liikluse, tööstuse ja põllumajanduse saastekoormusest. Samale järeldusele jõudsid ka Hans ja Mall Orru (2006) oma uuringus, kus nad uurisid raskmetallide sisaldust soodes. Samas tõid nad oma töös välja, et sisaldused soodes on väga varieeruvad, olles erinevad nii madal- ja siirdesoodes ning rabades kui ka vertikaalses sihis erinevate sügavustega turbakihtides. Kõrge orgaanilise aine sisaldus tingib soode toimimise pigem keskkonnanfiltritena, kus orgaaniline aine seob potentsiaalselt ohtlikud ühendid. Siiski säilib oht sekundaarseks saasteks metallidega küllastunud turba kasutamise läbi.

Tulevikus oleks mõistlik kaaluda senise sademete keemia mõõtmisjaamade võrgu mõningast muutmist. Antud töösse valitud jaamad (joonisel 3) asuvad Eesti lõikes hõredalt. Uurimistööst jäid välja seitse jaama – Narva-Jõesuu, Saka, Matsalu, Tooma, Saarejärve, Karula ja Tiirikoja. Praeguse paigutuse korral oleks mõistlik kaaluda, kas nii Alam-Pedja kui Saarejärve jaama, mis asuvad lähestikku, on mõtet säilitada. Teisalt räägivad selle väite vastu Alam-Pedja anomaalselt kõrged tulemused, mille kontrolliks oleks hea lähedalasuv kontrollpunkt. Samuti on erinevus Saarejärve ja Alam-Pedja muldades. Esimeses domineerivad leedemullad, Alam-Pedjas aga soomullad. Samal ajal võiks kaaluda eelkõige kauglevi jälgimise eesmärgil Hiiu- ja Hiiumaale (soovitavalt Kõpu poolsaarele) mõõtepunkti rajamist. Ka tunduks mõistlik lisada jaam Petseri lähiste piiri äärde saaste leviku kaardistamiseks. Tallinna ümbruse seisundi jälgimiseks oleks arukas rajada jaam Tallinnast itta, sest valdav tuulte suund on läänest, seega oleks antud jaamas võimalik määrata adekvaatsemalt Tallinnast pärineva saaste hulka.

5. Kokkuvõte

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärgiks oli tutvuda sademete keemia seireandmestikuga ning antud andmete põhjal saada ettekujutus suurimatest sadenemispiirkondadest ning näha muldade lõikes viie raskmetalli sadenemiskoormuseid. Samuti püüti uurimistöö raames välja selgitada metallide liikumise seaduspärasid erinevates tingimustes ning siduda teoreetilised teadmised saadud märgdepositsiooni andmetega. Töös kasutati 2002-2011 aastatel saadud sademete keemia andmeid kaadmiumi, vase, plii, elavhõbeda ning tsingi kohta.

Bakalaureusetöö tulemusel tulid välja peamised piirkonnad, kuhu vaadeldud ajaperioodil enim viit raskmetalli – kaadmiumi, vaske, pliid, elavhõbedat ja tsinki märgsademete teel sadestus. Kaadmiumisaaste tuumikalaks kujunes Alam-Pedja vaatluspunkt. Kaadmiumi aastane märgsadestumine jäi vahemikku 29-73 µg ning sadestumisel oli languse trend. Vase kõrgemad kogused saadi Põhja-Eestis, keskmised tulemused olid vahemikus 1219-5899 µg Cu-d ning näitasid samuti viimastel aastatel langevat suundumust. Pliisaaste kese oli vaadeldud dekaadil Alam-Pedja, mida põhjustas eelkõige sealne 2010. a. väljalöök. Keskmised kogused jäid vahemikku 360-974 µg Pb-d. Elavhõbeda kõrgemaid tulemusi näitas taaskord Alam-Pedja piirkond. Elavhõbeda keskmised sadestumistulemused jäid vahemikku 19-42 µg Hg-d ning tulemused näitasid vähenemise suunda. Tsingi märgsadenemise kese oli Jõhvi ja selle ümbrus. Tsingi keskmised tulemused jäid laia vahemikku 1,7 mg – 1200 mg. Paaril viimasel aastal on Zn sadenemine olnud madalam varasemate aastatega võrreldes.

Muldadest sai kümne aasta kokkuvõttes suurima koormuse Alam-Pedja piirkond ning sealsed mullad. Kaadmiumi sadestumine oli suurim lammimuldadele ning keskmine sadestumine muldadele oli keskmiselt 0,545 g/ha. Vase sadestumine oli suurim turbatootmise aladel, muldade keskmine saastekoormus oli 25,939 g/ha. Plii sadestumine oli kõrgeim samuti lammimuldadel, keskmine tulemus oli 5,483 g/ha. Elavhõbeda sadestumise suurim koormus langes kahkjatele leetunud muldadele, üldine keskmine tulemus oli 0,315 g/ha. Tsingi koormus oli ülekaalukalt suurim turbatootmise aladel. Keskmine Zn sadestumine muldadele oli 668.957 g/ha.

Analüüsist järeldus, et nii metallide lähtesisaldused kui ka märgdepositsiooni raskmetallide kogused ei olnud Eestis valitud 10. a. ajavahemikul suured. Ehkki happelistes muldades võib esineda mõningast metallide liikuvuse suurenemist, ei ole praeguste koguste juures siiski suurt keskkonnoahtu eeldada. Raskmetallide liikuvust väga erineva veerežiimi, pH ja huumusesisaldusega muldades on keeruline üheselt ette ennustada. Üldiseks seaduspäraks on metallide liikuvuse ja omastatavuse suurenemine madalama pH väärtuse juures.

Töös püstitatud eesmärgid said täidetud. Lähtuvalt sademete keemia analüüside andmetest tehti kindlaks 2002.-2011. aasta kaadmiumi, vase, plii, elavhõbeda ja tsingi suurimad märgsadestumise piirkonnad. Samuti tehti kindlaks, millistel muldadel esines atmosfäärse märgsadestumise teel suurim raskmetalne saastekoormus. Töö näitas ka, et sademete hulga ja metalse saastekoguse vahel puudub korrelatsioon. Mullaruutude valikul püüti jälgida võimalikult laialdast geograafilist katvust, ehkki tuleb mõista, et 12 proovivõtupunkti ei ole kindlasti piisav hulk põhjapanevate järelduste tegemiseks. Küll aga annab töös koostatud võrgustik siiski aimu Eesti looduskeskkonnale jõudnud saastekogustest. Tulevikus oleks oluline ühtlustada Põhja- ja Lõuna-Eesti laborite metoodikat, et saadud tulemused oleksid paremini võrreldavad.

Töö tulemused kinnitasid ka varasemat arvamust, et Eestis praeguses olukorras raskmetallid suurt keskkonnoahtu ei kujuta. Muldade lähtesisalduste ja märgsadestumise kogused ei küündinud isegi seadusandlusega kinnitatud sihtarvuni, ehkki seadusandluses kinnitatud piirarvudega on seotud mitmeid küsitavusi. On oluline teada, mis andmete alusel on piirid paika pandud. Samuti tuleb arvesse võtta asjaolu, et raskmetallide pideval kuhjumisel mulda ei toimu nende vähenemine sugugi mitte samas tempos.

Heavy metal wet depositon and metal load on Estonian soils in 2002-2011

Summary

Anthropogenic acitvity has intensified over the last decades and lead to a concern with atmospheric pollution including heavy metal deposition. The dominant removal mechanism for atmospheric pollutants is by wet deposition. Wet deposition affects the terrestrial and marine ecosystems and could have a remarkable impact on soils which form a sink for heavy metals released into the environment.

The aim of this study was to analyze five trace metals – cadmium, copper, lead, mercury and zinc in Estonian soils and to assess the additional amounts from atmospheric wet deposition. To investigate the wet deposition trends, data from Eesti Keskkonnauuringute Keskus was used. and schematic deposition maps were made to illustrate the results. ArcMap 10 was used to find out the loads on different soil types.

Highest Cd wet deposition took place around Alam-Pedja station. Average annual deposition was 29-73 µg and during the period the amounts were decreasing. The deposition on Cu was 1219-5899 µg and also had a decreasing trend. Highest amounts of copper were measured North-Estonia. Lead deposition was the highest also around Alam-Pedja, annual deposition was between 360-974 µg. Highest results for mercury were also measured in Alam-Pedja station and were around 19-42 µg in year. Zn deposition measurements gave highest results in Jõhvi, being 1,7 mg – 1200 mg. During the period, zinc deposition has slightly decreased.

Cadmium deposition was the largest for flood plain soils – 0,545 g/ha. The biggest amounts of copper were measured in peat production – 25,939 g/ha. Highest lead amounts were measured also on flood plain soils with the average amount of 5,483 g/ha. Mercury showed the highest results on leptosols with the average annual amount of 0,315 g/ha. Zinc results were the highest on peat production land - 668.957 g/ha.

Results showed that heavy metal amounts from wet deposition were moderate and if the deposition follows the current trends then there should not be a serious contamination hazard. Heavy metals have the tendency to be more mobile when the pH is lower. Still the environmental monitoring is necessary to be continued to stay informed in case of pollution.

6. Tänuavaldused

Sooviksin avaldada suurt tänu oma juhendajale Arno Kanalile ning kaasjuhendajale Naima Kabralile, kes aitasid töö koostamisel ning lähtematerjalide hankimisel. Lisaks tänaks Ain Kulli, kes õpetas kasutama kaartide koostamiseks vajalikku Surfer programmi. Samuti olen tänulik oma kursusekaaslastele, kes olid sellel teel toeks ning nõus tööd üle lugema ja omapoolseid märkusi tegema.

7. Kirjandus

Artiklid

1. Alriksson, A. (2001). Water, Air and Soil Pollution Vol. 1, Is. 3-4, 325-341.
2. Alumaa, P., Kirso, U., Petersell, V., Steinnes, E. (2002). Sorption of toxic heavy metals to soil. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* 204, 375-376.
3. Andersen, M. K., Raulund-Rasmussen, K., Hansen, H. C. B., Strobel, B. W. (2002). Distribution and fractionation of heavy metals in pairs of arable and afforested soils in Denmark. *European Journal of Soil Science* 53, 491- 502.
4. Brūmelis, G., Lapina, L., Nikodemus, O., Tabors, G. (2002). Use of the O-horizon of forest soils in monitoring of metal deposition in Latvia. *Water, Air and Soil Pollution* 135, 291-309.
5. Cizmrcioglu, S. C., Muezzinoglu, A. (2008). Solubility of deposited airborne heavy metals. *Atmospheric Research* 89, 396-404.
6. Connan, O., Maro, D., Hébert, D., Roupsard, P., Goujon, R., Letellier, B., Le Cavelier, S. (2013). Wet and dry deposition of particles associated metals (Cd, Pb, Zn, Ni, Hg) wetland site, Marais Vernier, France. *Atmospheric Environment* 67, 394-403.
7. Duffus, J.H. (2002). "Heavy metal" – a meaningless term? *Pure Appl Chem* 74, 793-807 .
8. Fontenele, A. P. G., Fornaro, A., Pedrotti, J.J. (2010). Measurements of Heavy Metals in Dry and Wet Deposition in São Paulo City. *Highway and Urban Environment, Alliance for Global Sustainability Bookseries* Vol. 17, 105-113.
9. He, Z. L., Xiaoe, Y. E., Stofella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 19, 125-140.
10. Jovanovic, V. P. S., Illic, M. D., Markovic, M. S., Mitic, V. D., Mandic, S. D., Stojanovic, G. S. (2011). Wild fire impact on copper, zinc, lead and cadmium distribution in soil and relation with abundance in selected plants of Lamiaceae family from Vidlic Mountain (Serbia). *Chemosphere* Vol 84, No. 11, 1584-1591.
11. Järvan, M. (1998). Raskmetallisisaldus kõõgiviljades sõltuvalt lubiväetise liigist. *Agraarteadus* nr 3, 176-187.

12. Kõlli, R., Asi, E., Apuhtin, V., Kauer, K., Szajdak, L. (2010). Formation of the chemical composition of Histosols and histic soils in the Forest lands of Estonia. *Chemistry and Ecology* Vol. 26, No. 4, 289-303.
13. Maddison, M., Soosaar, K., Mäuring, T., Mander, Ü. (2009). The biomass and nutrient and heavy metal content of cattails and reeds in wastewater treatment wetlands for the production of construction material in Estonia. *Desalination* 246, 120-128.
14. Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater. *Engineering Geology* 60, 193-207.
15. Nies, D., H. (1999). Microbial heavy-metal resistance. *Appl Microbiol Biotechnol* 51, 730-750.
16. Orru, H., Orru, M. (2006). Sources and distribution of trace elements in Estonian peat. *Global and Planetary Change* 53, 249-258.
17. Slootweg, J., Hettelingh, J.-P. Posch M., Schütze, G., Spranger T., de Vries W., Reinds G. J., van Zelfde M., Dutchak, S., Ilyin, I. (2007). European Critical Loads of Cadmium, Lead and Mercury and their Exceedances *Water Air Soil Pollut*:7, 371–377.
18. Tack, F. M. G., Vanhaesebroeck, T., Verloo, M. G., Rompaey, K. V., Ranst, E. V. (2005). Mercury baseline levels in Flemish soils (Belgium). *Environmental Pollution* 134, 173-179.
19. Tammets, T., Jaagus, J., Sepp, M. (2011). Ekstreemsed saju- ja kuivaperioodid Eestis. *Publicationes Instituti Geographici Universitatis Tartuensis* 109, 23-50.
20. Tamminen, P., Starr, M., Kubin, E. (2004). Element concentrations in boreal, coniferous Forest humus layers in relation to moss chemistry and soil factors. *Plant and Soil* 259, 51-58.
21. Witter, E. (1996). Towards zero accumulation of heavy metals in soils. An imperative or a fad? *Fertilizer Research* 43, 225-233.
22. Wuana, A. R., Okieimen, E. F. (2011). Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry and Best Available Strategies for Remediation. *ISRN Ecology* vol. 2011, Article ID 402647, 20 p.

Raamatud

1. Certini, G., Scalenghe, R. (2006). *Soils: Basic Concepts and Future Challenges*. New York, Cambridge University Press, 328 p.
2. Kokk, R. (1995). Muldade jaotumus ja omadused. Raukas, A. et al. (toim.). *Eesti Loodus*. Tallinn: Kirjastus „Valgus” ja Eesti Entsüklopeediakirjastus, 606:431 p.

3. McBride, M. B. (1994). Environmental Chemistry of Soils. New York, Oxford University Press, 416 p.
4. Mirsal, I. A. (2008). Soil Pollution. Origin, Monitoring & Remedation. Second edition. Springer Verlag, Heidelberg, 312 p.
5. Nei, L., Koorits, A. (2005). Sissejuhatus keskkonnakeemiasse. Tartu, Tartu Ülikooli Kirjastus, 143 p.
6. Petersell, V., Ressar, H., Carlsson, M., Möttus, V., Enel, M., Mardla, A., Täht, K. (1997). Eesti mulla huumushorisoni geokeemiline atlas. Tallinn-Uppsala, Eesti Geoloogiakeskus, 75 p.
7. Remm, K., Remm, J., Kaasik, A. (2012). Ruumiliste loodusandmete statistiline analüüs. Õpik-käsiraamat. Publitseeritud eestikeelsete digitaalsete õpikute hoidlas ebrary, 442 p.
8. Sparks, L. D. (2002). Environmental Soil Chemistry. Second Edition. California, Academic Press, 352 p.
9. Surfer 7. User's Guide. (1999). Golden Software, Inc. Colorado, USA, 619 p.

Internetiallikad

1. Eesti Akrediteerimiskeskus (EAK). (2012). [<http://www.eak.ee/dokumendid/pdf/kasitlusala/L093.pdf>]. Viimati külastatud: 06.05.2013.
2. Eesti riiklik keskkonnaseire programm. (2002-2011). [<http://seire.keskkonnainfo.ee/>]. Viimati külastatud: 13.05.2013.
3. Kesklabor: Eesti Keskkonnauuringute Keskus. (2003). [<http://www.klab.ee/>]. Viimati külastatud: 13.05.2013.
4. Riigi Teataja. Ohtlike ainete sisalduse piirväärtused pinnases. (2010). [<https://www.riigiteataja.ee/akt/13348997>]. Viimati külastatud: 12.11.2012.
5. Riigi Teataja. Pinnases ja põhjavees ohtlike ainete sisalduse piirnormid. (2004). [<https://www.riigiteataja.ee/akt/961568>]. Viimati külastatud: 14.11.2012.
6. Riiklik keskkonnaseire programm. Raskmetallide sadenemise bioindikatsiooniline hindamine (2012). [<http://seire.keskkonnainfo.ee/seireveeb/>] Viimati külastatud: 12.11.2012.
7. Suurkask, H. Eesti Päevaleht. (2010). [<http://www.epl.ee/news/valismaa/alumiiniumitehase-jaatmemuda-murgitas-terve-ungari-vaikelinna.d?id=51284083>]. Viimati külastatud: 14.11.2012.

Lisad 1-5

Lisa 1. Kaadmiumi lähtesisaldus

Jrk. nr	Muld		Analüüside arv, n	Geokeemilised parameetrid			
	tüüp	indeks		Sisaldused mg/kg			ε
				min	max	X _G	
1	Rendsiina	K	96	0,10	2,33	0,54	1,67
2	Leostunud ja leetjas muld	K ₀ +1	340	0,10	3,26	0,46	1,51
3	Näivleetunud muld	LP	204	0,04	0,97	0,34	1,58
4	Leetunud muld	Lk	150	0,04	1,07	0,30	1,67
5	Leedemuld	L	78	0,04	0,65	0,23	2,18
6	Glei-rendsiina	Gk	6	0,36	0,85	0,62	1,38
7	Glei-leostunud ja leetjas muld	G ₀ +1	149	0,15	16,42	0,45	1,63
8	Gleimuld	G	128	0,05	2,67	0,40	1,76
9	Leet-gleimuld	LKG	55	0,09	0,76	0,32	166
keskmine			1206	0,04	16,42	0,39	1,73

Lisa 2. Vase lähtesisaldus

Jrk. nr	Muld		Analüüside arv, n	Geokeemilised parameetrid			
	tüüp	indeks		Sisaldused mg/kg			ε
				min	max	X _G	
1	Rendsiina	K	150	5	30	13,8	1,81
2	Leostunud ja leetjas muld	K ₀ +1	429	2	89	11,3	1,68
3	Näivleetunud muld	LP	217	4	40	9,0	1,50
4	Leetunud muld	Lk	170	2	33	8,0	1,63
5	Leedemuld	L	95	<2	53	6,16	1,88
6	Glei-rendsiina	Gk	7	7	48	16,3	2,07
7	Glei-leostunud ja leetjad mullad	G ₀ +1	177	4	160	11,9	1,82
8	Gleimuld	G	180	3	57	13,2	2,04
9	Leet-gleimuld	LKG	66	3	40	7,2	1,67
keskmine			1491	<2	160	10,6	1,82

Lisa 3. Plii lähtesisaldus

Jrk. nr	Muld		Analüüside arv, n	Geokeemilised parameetrid			
	tüüp	indeks		Sisaldused mg/kg			ε
				min	max	X _G	
1	Rendsiina	K	150	6	53	21,6	1,47
2	Leostunud ja leetjas muld	K ₀ +1	439	2	61	18,5	1,47
3	Näivleetunud muld	LP	218	2	37	15,7	1,40
4	Leetunud muld	Lk	174	<2	65	13,4	1,76
5	Leedemuld	L	95	2	95	12,5	2,06
6	Glei-rendsiina	Gk	10	7	113	16,7	2,26
7	Glei-pruunmuld	G ₀ +1	183	2	131	16,2	1,92
8	Gleimuld	G	185	2	220	16,3	1,76
9	Leet-gleimuld	LKG	76	2	104	11,6	2,29
keskmine			1530	<2	220	16,4	1,73

Lisa 4. Elavhõbeda lähtesisaldus

Jrk. nr	Muld		Analüüside arv, n	Geokeemilised parameetrid			
	tüüp	indeks		Sisaldused mg/kg			ε
				min	max	X _G	
1	Rendsiina	K	107	0,005	0,095	0,042	1,60
2	Leostunud ja leetjas muld	K ₀ +1	346	0,006	0,496	0,040	1,79
3	Näivleetunud muld	LP	206	0,005	0,304	0,033	1,61
4	Leetunud muld	Lk	155	0,002	0,109	0,024	2,35
5	Leedemuld	L	76	0,002	0,064	0,009	2,60
6	Glei-rendsiina	Gk	1			0,068	
7	Glei-pruunmuld	G ₀ +1	149	0,002	0,155	0,030	2,77
8	Gleimuld	G	140	0,003	0,120	0,022	2,75
9	Leet-gleimuld	LKG	49	0,002	0,118	0,016	3,23
keskmine			1239	0,002	0,496	0,029	2,38

Lisa 5. Tsingi lähtesisaldus

Jrk. nr	Muld		Analüüside arv, n	Geokeemilised parameetrid			
	tüüp	indeks		Sisaldused mg/kg			ε
				min	max	X _G	
1	Rendsiina	K	148	18	328	57,7	1,49
2	Leostunud ja leetjas muld	K ₀ +1	428	7	250	47,3	1,49
3	Näivleetunud muld	LP	217	14	93	36,2	1,44
4	Leetunud muld	Lk	170	2	97	26,6	1,94
5	Leedemuld	L	95	2	50	16,0	1,96
6	Glei-rendsiina	Gk	6	18	74	43,2	1,73
7	Glei-leostunud ja leetjas muld	G ₀ +1	177	6	346	40,7	1,88
8	Gleimuld	G	180	6	175	32,7	1,97
9	Leet-gleimuld	LKG	66	2	77	18,1	2,32
keskmine			1487	2	346	37,3	1,86

Lihtlitsents

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina , Mari-Liis Tilk,

(sünnikuupäev: 29.06.1991)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Raskmetallide (Cd, Cu, Pb, Hg, Zn) märgsadestumine ja saastekoormus Eesti muldadele aastatel 2002-2011,

mille juhendaja on Arno Kanal ja kaasjuhendaja Naima Kabral,

1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, 20.05.2013